

549,004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/007755 A1

- (51) 国際特許分類: C09C 3/10, 1/62, 1/64, C09D 5/03, 5/29, 201/00, C08F 220/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009952
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 13 日 (13.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-199099 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高野 靖 (TAKANO, Yasushi) [JP/JP]; 〒6340007 奈良県橿原市葛本町 5 1 1 番 1 6 Nara (JP). 橋詰 良樹 (HASHIZUME, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAKE PIGMENT, COATING MATERIAL AND POWDER COATING COMPOSITION EACH CONTAINING THE SAME, AND SURFACE-TREATING AGENT FOR FLAKY PARTICLE FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: フレーク顔料、それを含む塗料および粉体塗料、それに用いるフレーク粒子の表面処理剤

(57) Abstract: A flake pigment which is suitable for use in a powder coating composition, enables a coating film to give an excellent metallic feeling and a highly bright feeling, and imparts satisfactory secondary adhesiveness to the film. The flake pigment comprises flaky base particles and a coating film which consists of one or more layers and with which the surface of the base particles is coated, wherein at least one of the one or more layers comprises a resin composition containing a copolymer having combined units derived from a polymerizable fluoromonomer having a fluoroalkyl group and combined units derived from a polymerizable monomer having a phosphate group.

(57) 要約: 粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を提供する。フレーク粒子からなる基体粒子と、前記基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、前記単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料である。

WO 2005/007755 A1

## 明 細 書

フレーク顔料、それを含む塗料および粉体塗料、それに用いるフレーク粒子の表面処理剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、塗膜に高輝度感を与えるフレーク顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットとリン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットとを備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる被膜を備えたフレーク顔料に関する。

[0002] また、本発明は、上記のフレーク顔料を含有する塗料および粉体塗料に関する。さらに、本発明は、上記の共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤に関する。

### 背景技術

[0003] 粉体塗料は有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車、家庭電化製品、家具、工作機械、事務機器、建材、玩具などの多くの産業分野において需要が増加しつつある。しかし、粉体塗料をフレーク顔料を含んだメタリック塗装仕上げに適用する場合、フレーク顔料を基材に対し平行に配列させることが困難となるため色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという欠点がある。そのため、このような粉体メタリック顔料組成物の有する欠点を克服するため、各方面で多くの研究開発努力がなされてきた。

[0004] 従来開発された粉体メタリック塗料の製造方法としては、金属フレーク顔料を熔融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練した後、粉砕などにより粉末化するメルトブレンド法、樹脂粉末とフレーク状顔料を混合して塗装するドライブレンド法、表面に金属フレーク状顔料を付着させた樹脂粉末を使用するボンデッド法などがある（たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4参照。）。

[0005] しかし、メルトブレンド法においては、混練工程やその後の粉砕などによる樹脂粉末の粒度調整工程でフレーク顔料の変形が生じやすい。そのため、この方法で製造された粉体メタリック塗料を塗装して得られた塗膜の外観は十分に良好なものであると

はいえない。さらに、この製造方法においては、メタリック顔料としてアルミニウム粒子を用いた場合、粉砕工程においてアルミニウムの活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発などの危険性が高くなるという問題がある。

[0006] また、ドライブレンド法では、メタリック顔料の変形は比較的生じがたいという利点がある。しかし、粉体塗料を静電塗装により塗装する場合には、塗装時にメタリック顔料が帯電している必要があるため、アルミニウム粒子などの金属顔料をメタリック顔料として用いる場合には、あらかじめメタリック顔料の表面に樹脂をコーティングしておかねばならない。また、メタリック顔料と樹脂粉末の帯電率が異なるため、塗装時に樹脂粉末とメタリック顔料の分離現象が生じやすい。そのため、塗膜の意匠性が低下するとともに、塗布前後で粉体塗料のメタリック顔料の含有率が変化するため、塗料を回収して使用すると色調が変化してしまい、塗料のリサイクルが事実上不可能であるという問題点がある。

[0007] さらに、ボンデッド法としては、ブラシポリッシャーによりメタリック顔料を樹脂粉末表面に付着させる方法や、メタリック顔料で被覆されたアルミナボールなどの分散メディアに樹脂粉末を接触せしめて、樹脂粉末にメタリック顔料を転写し結合させる方法などがある。この方法では、塗膜中へのメタリック顔料の導入率が安定しており、基材に付着せずに回収された粉体塗料を再使用できるというメリットがある。

[0008] しかし、これらのボンデッド法では物理的なストレスによりメタリック顔料と樹脂粉末を圧着結合させているため、メタリック顔料の変形が生じやすく、優れたメタリック感がえられがたい。さらに、結合の強さが弱いため、樹脂粉末同士の結合（ブロッキング）が生じがたいという利点がある反面、メタリック顔料のすべてを樹脂粉末に結合させるのは困難であるため、樹脂粉末と結合しない遊離のメタリック顔料の粒子も多く残存する。

[0009] そして、遊離のメタリック顔料が多くなれば、付着効率の差から、塗料を回収して使用する場合に樹脂粉末とメタリック顔料の配合比が変わり、ドライブレンド法と同じく塗料回収後の再使用ができなくなる。さらに、メタリック顔料としてアルミニウム粒子などの金属顔料を用いる場合には、遊離のメタリック顔料が多く存在するため、発火、粉塵爆発などの危険も高くなる。

- [0010] 樹脂粉末とメタリック顔料の結合力が弱くなるのは、特にメタリック顔料の粒径が大きい場合に顕著であり、このような粒径の大きいメタリック顔料の使用によりはじめて達成される優れた光輝感や高い輝度は、これらの方法で得られたボンデッドアルミでは得られにくいという問題が生じる。
- [0011] また、表面がリン酸基含有化合物で被覆されたりん片状アルミニウムに関する技術も開示されている(たとえば、特許文献5参照。)。しかし、上記の文献には、リン酸基含有不飽和単量体およびスチレンが記載してあるが、同時に水酸基含有不飽和単量体が必須であると記載されている。水酸基のプロトンも活性プロトンであり、リン酸基含有不飽和単量体と水酸基含有不飽和単量体を同時に存在させて重合を行った場合、性質の異なる2種の活性プロトン存在下で重合するのであるから、複雑な連鎖移動反応が生起し、生成したポリマー組成などの再現性がとれず、性能が安定しないという問題がある。また、この文献には、フッ素系モノマーについての記載はない。
- [0012] さらに、上記の文献ではリン酸基含有不飽和単量体とフッ素系単量体であるパーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレートとの重合体の記載があるが、この文献に記載されているのは、高分子分散安定剤により、重合粒子を分散させた分散液であり、重合体は溶液中に溶解しているわけではない。このような分散液で被覆させた場合、被覆過程において、ミセル微粒子がりん片状アルミニウム上に凝集して被覆するにしろ、ミセル破壊が生起して膜として被覆するにしろ、最外層は吸着高分子分散安定剤層であり、そのため発明の効果は高分子分散安定剤の影響を大きく受けるという問題がある。
- [0013] 上記のように、粉体メタリック塗料の製造方法には種々の方法があるが、いずれの方法をもってしても色調的にもメタリック感、光輝感ともに十分満足のいく塗膜は得られていない。
- [0014] 以上のような見地より、本発明者は表面が分子中にフッ化アルキル基を含有するフッ素系樹脂により表面が被覆されたアルミニウムフレーク顔料を用いるという方法を発明するに至った(たとえば、特開2003-213157号公報(特願2002-013212号)参照。)。この方法はフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さを利用し、アルミニウムフレーク顔料を塗膜表面に浮かせることにより、アルミニウムフレーク顔料を

基材に対し平行に配列させることができ、粉体塗装であるにもかかわらず優れたメタリック感が得られる。

[0015] しかし、そのフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さゆえに、二次密着性に乏しく、オーバーコートクリアをかけた場合にオーバーコート層が剥離し易い、あるいは塗膜の傷などの補修に同じ塗料を塗装しても補修層が剥離し易い、などの問題があった。

[0016] 以上のような見地より、塗膜のメタリック感、光輝感などが改善された上に、良好な二次密着性を示す粉体塗料の開発が強く要請されているものの、そのような粉体塗料は未だ開発されるに至っていない。

特許文献1:特開昭51-137725号公報

特許文献2:特公昭57-35214号公報

特許文献3:特開平9-71734号公報

特許文献4:米国特許4, 138, 511号明細書

特許文献5:特開2001-29877号公報

特許文献6:特開2003-213157号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] したがって、本発明の主な課題は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を提供することである。

[0018] また、本発明の別の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える塗料を提供することである。

[0019] さらに、本発明の他の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える粉体塗料を提供することである。

[0020] そして、本発明の別の課題は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を作成するためのフレーク粒子の表面処理剤を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0021] 本発明者は、従来技術の問題点を解決するために、メタリック顔料の基体粒子として用いられるフレーク粒子の表面を被覆する樹脂組成物の組成についてさまざまな工夫を検討し、鋭意研究開発を重ねた。
- [0022] その結果、本発明者は、フレーク粒子の表面をフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる被膜で被覆することにより、粉体塗料中において好適に使用可能であり、さらに塗膜に高輝度感を与え、かつ良好な二次密着性を与えるフレーク顔料が得られることを見出し、本発明を完成した。
- [0023] すなわち、本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子からなる基体粒子と、この基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、この単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料である。
- [0024] ここで、この共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、さらにこの結合ユニット以外の一種以上の重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体であってもよい。
- [0025] また、このフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーはパーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、このリン酸基を有する重合性モノマーは2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートもしくは、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートであってもよい。
- [0026] また、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットおよび、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニット以外の一種以上の重合性モノマー由来の結合ユニットは、スチレンもしくはメチルメタクリレートであってもよい。
- [0027] さらに、この共重合体は、このフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1〜40mol%の範囲であり、このリン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1〜30mol%の範囲であり、数平均分子

量が1000〜500000の範囲であってもよい。

[0028] そして、この共重合体は、溶媒に可溶な共重合体であってもよい。

[0029] また、このフレーク粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を含有する材質からなるフレーク粒子であってもよい。

[0030] そして、本発明の塗料は、上記のフレーク顔料と、バインダと、を含有する塗料である。

[0031] もしくは、本発明の粉体塗料は、上記のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料である。

[0032] また、本発明の粉体塗料は、粘着性を備えた結合剤を介して上記のフレーク状顔料を表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を含む粉体塗料であってもよい。

[0033] さらに、本発明のフレーク粒子の表面処理剤は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤である。

#### 発明の効果

[0034] 上記の結果より、本発明のフレーク顔料は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料である。

[0035] また、本発明の塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える塗料である。

[0036] さらに、本発明の粉体塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える粉体塗料である。

[0037] そして、本発明の表面処理剤は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を作成するためのフレーク粒子の表面処理剤である。

[0038] この発明の上記および他の目的、特徴、局面および利点は、この発明に関する次の詳細な説明から明らかとなるであろう。

発明を実施するための最良の形態

[0039] <フレーク顔料>

本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子からなる基体粒子と、この基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、この単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含む樹脂組成物からなる、フレーク顔料であることが望ましい。

[0040] <フレーク粒子>

本発明に用いるフレーク粒子としては、特に限定するものではないが、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属フレークおよびそれらの合金フレークが挙げられ、これらの顔料の中でもアルミニウムフレークは金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすく、特に好適である。

[0041] 本発明に用いるアルミニウムフレークの平均粒径は、通常1〜100  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは3〜60  $\mu\text{m}$ である。平均厚みは通常0.01〜5  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは0.02〜2  $\mu\text{m}$ である。

[0042] 平均粒径が100  $\mu\text{m}$ を超える場合は、フレーク粒子が塗膜表面に突き出す結果となり、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があり、平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満の場合は、メタリック感あるいは光輝感が低下する傾向がある。また、平均厚みが5  $\mu\text{m}$ を超える場合は、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があることに加え、製造コストアップにもつながる場合もあり、平均厚みが0.01  $\mu\text{m}$ 未満の場合は、強度が低下する傾向があるばかりでなく、製造工程中の加工が困難になる場合がある。

[0043] フレーク粒子の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、フレーク金属顔料の隠蔽力と密度より算出される。

[0044] また、本発明に用いるアルミニウムフレークの表面には、磨砕時に添加する磨砕助剤が吸着していてもよい。磨砕助剤としては、たとえば脂肪酸（オレイン酸、ステアリン酸）、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが挙げられる。これらはアルミニウムフレーク表面の不必要な酸化を抑制し、光沢を改善する



効果を有する。吸着量は、アルミニウムフレーク100質量部に対し2質量部未満であることが好ましい。2質量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

[0045] 本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表面に各種着色剤、着色顔料を付着させることができる。

[0046] その着色剤、着色顔料としては、特に限定するものではないが、たとえば、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料(アゾメチン金属錯体、縮合アゾなど)酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環類顔料、などが挙げられる。

[0047] 本発明に用いるフレーク粒子に着色顔料を付着させる方法は、特に限定されないが、分散剤で着色顔料を被覆した後、非極性溶媒中でフレーク粒子と攪拌混合することにより、当該フレーク粒子に付着させる方法が好ましい。

[0048] 上記の分散剤としては、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、*p*-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸等の芳香族カルボン酸;エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、*N*- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ化合物;アルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物などが好適に使用される。

[0049] 同じく、本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表面に干渉膜などを形成することができる。その方法としては、特に限定はされないが、たとえば、金属フレークの個々の粒子表面に光干渉性酸化皮膜を形成するに

は、酸素量をコントロールした雰囲気中で金属フレークを300〜700℃程度に加熱することにより、表面に空気酸化皮膜を形成する方法、あるいは遷移金属等の酸化物の前駆体でフレーク金属顔料を被覆し加熱分解する方法が好ましい。

[0050] また、本発明に用いるフレーク粒子に耐薬品性、耐水性あるいは耐候性を付与するため、本発明で開示する樹脂組成物とフレーク粒子との間に必要に応じて他の樹脂層を形成することもできる。その方法としては、特に限定はされないが、金属フレークを有機溶媒中に分散したスラリーに重合性モノマーを添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱しながらアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどの重合開始剤を添加することにより、モノマーを重合させ金属フレーク表面に重合体を析出させる方法が好ましい。

[0051] 上記の重合性モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド、などが使用可能である。

[0052] また、本発明に用いるフレーク粒子として、マイカ、表面着色マイカ、ガラスフレーク、表面着色ガラスフレーク、パール、アルミナフレーク、着色アルミナフレーク、シリカフレーク、着色シリカフレーク、酸化鉄フレーク、グラファイトフレーク、ホログラム顔料フレーク、コレステリック液晶ポリマーからなるフレーク顔料などを単独あるいは2種以

上さらにはそれらを上記の金属フレークとあわせて用いてもよい。

[0053] <フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー>

本発明における共重合体分子構造中のフッ化アルキル基の役割は、フッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さを利用し、この共重合体が吸着したフレーク顔料を塗膜表面に浮かせることにある。この効果により、フレーク顔料を基材に対し平行に配列させることができ、優れたメタリック感が得られる。

[0054] ここで言うフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとは、重縮合や付加重合(ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合)できるモノマーであり、重合した結果得られるポリマー骨格中にフッ化アルキル基を含有するものである。フッ化アルキル基の部分は主鎖の一部もしくは全部であっても側鎖の一部もしくは全部であっても良く、特に限定はされない。

[0055] また、上記のフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーは、環状式のフッ化アルキル基を有する重合性モノマーであってもよいが、直鎖式のフッ化アルキル基を有する重合性モノマーであってもよい。

[0056] フッ化アルキル基部分が主鎖の一部もしくは全部を構成するポリマーを与えるフッ素系重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドなどが挙げられる。

[0057] フッ化アルキル基部分が側鎖の一部もしくは全部を構成するポリマーを与えるフッ素系重合性モノマーとしては、パーフルオロアルキルアルコールのメタクリル酸またはアクリル酸エステル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられ、具体的にはトリフロロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロプロピルビニルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0058] <リン酸基を有する重合性モノマー>

本発明における共重合体分子構造中のリン酸基の役割は、リン酸基の優れた吸着性を利用し、この共重合体をフレーク粒子に吸着させることにある。また、リン酸基は同時に二次密着性を改善することができる。また、リン酸基がフレーク粒子に対し優れた吸着性を示すという事は、吸着操作でフレーク粒子に共重合体を被覆することができるということであり、従来法である重合による樹脂被覆法と比較し、フレーク粒子品種ごとに長い反応時間と煩雑な重合プロセスが不必要で、工業的製造を考えた場合には有利なプロセスが提供できる。勿論、従来通り、重合による樹脂被覆法で共重合体をフレーク粒子に直接付与してもよい。

[0059] ここで言うリン酸基を有する重合性モノマーとは、重縮合や付加重合(ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合)できるモノマーであり、重合した結果得られるポリマー骨格中にリン酸基を含有するものである。

[0060] これに該当するモノマーとしては、重合性不飽和結合およびリン酸基を同一分子中に少なくともひとつづつ有する化合物が挙げられる。具体的には、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、10-アクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、などの(メタ)アクリロイルオキシアルキルアシッドフォスフェートなどが好ましい(アルキル鎖:炭素数2-20)。さらに、グリシジル(メタ)アクリレートとモノアルキル(炭素数1-20)リン酸との等モル付加物も、リン酸基含有不飽和単量体として使用できる。なお、これらに限定されるものではない。

[0061] <溶媒>

本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法でフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶でなくてはならない。そのため上記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーおよびリン酸基を有する重合性モノマーとは、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみモノマー(単官能モノマー)で、得られたポリマーはリニア骨格ポリマーであることが望ましい。

[0062] 重合活性部位が複数になると、一般に3次元架橋し、あらゆる溶媒に不溶となる。

重合活性部位が複数であってもそのモル分率が非常に低い場合は、分岐骨格ポリマーとなり、この場合は可溶溶媒が存在する場合がある。

[0063] 本発明においてはリニア、分岐などのポリマー骨格構造に特に限定はなく、要は溶解可能な溶媒が存在すれば良い。また、溶媒は処理するフレーク粒子に影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではない。

[0064] <その他の重合性モノマー>

本発明において、共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマーとさらにそれら以外的一种以上の重合性モノマーの共重合体であっても良い。

[0065] 第三成分の重合性モノマーは、溶解性を改善するために付加する。リン酸基の持つOHのプロトンは活性プロトンであり、ラジカル重合を行った場合、非常に連鎖移動し易いと考えられる。そのため第三成分のモノマーがないとラジカル成長末端が、すでに重合したポリマーのリン酸基に連鎖移動し三次元架橋し不溶化し易くなる。ラジカル重合以外の重合法、たとえばイオン重合を用いれば、この問題は解消すると考えられるが、重合操作の簡便さからはラジカル重合が好ましい。

[0066] ラジカル重合において、第三成分なしに不溶化を抑制しようとした場合、重合の際のモノマー濃度を極端に低下させなければならず、収率も極端に低下し、現実的ではない。第三成分モノマーを利用することにより、ラジカル重合でも不溶化せず、収率も現実的な範囲で許容されるポリマーが得られる。

[0067] 第三成分モノマー添加の目的は、架橋による不溶化の防止であるため、上記2種のモノマーと同様、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみモノマー(単官能モノマー)であることが好ましい。

[0068] この条件に該当するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、フェニルビニルスルフィド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0069] ラジカル重合と第三成分の使用を前提とした場合、そのポリマー中のフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基含有重合性モノマーの組成はそれぞれ、1〜40mol%と1〜30mol%が好ましく、数平均分子量は1000〜500000であることが好ましい。
- [0070] 組成においてその上限を超えると重合して得られたポリマーは不溶化する傾向がある。また下限に満たない場合は塗膜のメタリック感、光輝感等の外観が極端に低下する傾向がある。数平均分子量が1000未満の場合、吸着性が低下し塗膜のメタリック感が極端に低下する。数平均分子量が500000を越える場合は、処理したフレーク顔料を貧溶媒に分散させる際、凝集傾向となり、粉体塗装用顔料として不適切なものとなる。
- [0071] <共重合体でフレーク粒子の表面を被覆する方法>
- A. 共重合と表面被覆を個別に行う方法
- A-1. 共重合体の合成方法
- 本発明における共重合体を合成するためには、上記モノマーを共重合させれば良いが、その重合法に特に制限は無い。重合方法は、付加重合(ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、開環重合)や重縮合が挙げられるが、ラジカル重合が簡便にできるので好ましい。ラジカル重合においても塊状重合、溶液重合、乳化重合、エマルジョン重合等、各種の手法があるが、本発明においてはその手段は限定されない。
- [0072] ただし本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法にてフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶でなくてはならず、その観点からすると均一溶液重合が奨励される。なお本発明をより詳細に説明するための以下の記載は、第三成分を用いたラジカル均一溶液重合に限定して述べる。
- [0073] 重合に使用できる溶媒は、均一溶液重合を前提に考えているので、使用モノマー種すべてと生成したポリマーを溶解し得る溶媒であれば良く、特に限定はされない。一般にリン酸基を有する重合性モノマーは、極性が高く、非極性溶媒にはあまり溶解しない。よってアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、Cが4以下のアルコール類、などが好ましいが、

特にこれらに限定されるものではない。溶媒の使用量は、重合溶液のモノマー濃度に換算して5〜50%に対応する量が好ましい。5%未満ではポリマー収率が極端に低下し、50%を超えるとゲル化して不溶化し易くなる。

[0074] 重合開始剤は上記で選択した溶媒に可溶であれば特に限定はない。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)やベンゾイルパーオキシド(BPO)、クメンヒドロペルオキシドなどが例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0075] 使用量も限定はないが、0.1〜10%の範囲が好ましい。0.1%未満ではポリマー収率が極端に低下し、10%を超えるとオリゴマー化する。

[0076] 反応温度の適正範囲は、使用開始剤の種類により決まる。例えば前述の例は中温開始剤と呼ばれるカテゴリーに属する開始剤であり、40〜100℃が好ましい反応温度となる。40℃未満では重合は進行せず、100℃を超えると開始剤はすみやかに分解してしまうので、反応のコントロールがし難い。もちろん開始剤種に限定はないので、反応温度にも限定はない。

[0077] 反応時間の適正範囲は、開始剤種と反応温度により決まる。開始剤種と反応温度が決定すれば、開始剤の半減期は一義的に決まる。半減期の0.2〜4倍が反応時間としては好ましい。0.2倍未満ではポリマー収率が極端に低下し、4倍を超える時間反応を継続させてもあまり収率の増加はないが、これに限定されるものではない。

[0078] 本発明においては重合したポリマーの回収精製法も特に限定はされない。また、特に精製していない重合反応液を用いても本発明は達成できる。精製回収を行う場合は、一般的な再沈殿法、フリーズドライ法、カラム分離法、抽出法などが使用できるが、再沈殿法が簡便で好ましい。本発明をより詳細に説明するための以下の記載は、再沈殿法に限定して述べる。

[0079] 再沈殿に使用する貧溶媒は、生成ポリマーを溶解しないものでなくてはならない。さらに未反応モノマーを溶解するものが好ましい。未反応モノマーを溶解せず沈殿もしくは相分離させるような溶媒を使用した場合は、沈殿させたポリマーは未反応モノマーを含むので、別に生成ポリマーを溶解せず、未反応モノマーを溶解する溶媒で、未反応モノマーを抽出除去する必要がある。

[0080] このような溶媒としては、エタノール、メタノール、プロピルアルコールなどのCが3以下のアルコールが好ましい例として、他にヘキサン、ヘプタン、メルベユなどのアルカンが例示できるが、これに限定されない。特にモノマー種が変わると上述の条件を満たす溶媒は変化するので、限定はできない。

[0081] 再沈殿で使用する貧溶媒の種類や量、投入するポリマー溶液の量は、生成ポリマーの性状、濃度などによってケース・バイ・ケースでコントロールしなければならない。コントロールのやり方は一般的な高分子再沈殿精製法と同様である。

[0082] A-2. 表面被覆方法

共重合と表面被覆を個別に行う方法においては、まず共重合によって得られた表面処理剤を可溶性溶媒に溶解させ、フレーク粒子に添加し混練する。精製していない重合反応液をそのまま用いる場合は、そのまま添加しても良いし、希釈溶剤で希釈してから添加しても良い。この際、フレーク粒子は無溶媒の粉体であっても溶媒を含んだペーストであってもかまわない。表面処理剤の添加量はフレーク粒子に対し、0.1質量%〜5質量%が好ましい。0.1質量%未満では本発明の効果が十分に発現せず、5%を超えると後の粉体化工程で凝集が生起し易く、実用性のある粉体メタリック顔料が得られ難い。しかし表面処理剤の添加量はこれに限定はされない。溶媒は表面処理剤を溶解し、フレーク粒子に影響を与えないものであれば、特に限定はない。

[0083] 溶媒の使用量は、フレーク粒子(不揮発分)に対し10質量%〜400質量%が好ましい。10質量%未満では均一混練が困難で、400質量%を越えると後述する分散工程で貧溶媒を大量に使用せざるを得なくなる。ただし、原料フレーク粒子に溶媒を含んだペーストを使用する場合は、必要溶媒量の計算に注意を要する。表面処理剤溶液とペーストを混練するのであるから、混合系において溶媒は混合溶媒となる。この混合溶媒が表面処理剤を溶解する組成になっていないと、混練中にポリマーが析出して均一吸着を阻害する。よって溶媒の使用量は一概には限定できない。

[0084] 上記の混練工程中に表面処理剤分子中のリン酸基部分がフレーク粒子に吸着するものと考えられる。混練終了後にペーストをエージングする、加温混練や加温エージングを行うなどの手法によって、吸着をより確実なものにすることはできると考えられ



るが、特別の操作を行わなくても本発明の効果は発現するので、特に限定はされない。

- [0085] 上記の表面処理剤含有ペーストを粉体化するにあたっては、貧溶媒中へペーストを分散させ、それを濾過して乾燥させる手法が奨励される。上記の表面処理剤含有ペーストをそのまま乾燥させるとフレーク粒子同士が互着して凝集してしまう。再粉砕すれば十分利用できるが、粉砕の際にフレーク粒子が一部変形するなどの弊害も生起する。良溶媒で洗浄して乾燥させれば、前述の凝集問題は回避できるが、吸着ポリマーも徐々に洗い流されて行き、本発明の効果も徐々に低減してしまう。
- [0086] 表面処理剤含有ペーストを強攪拌下の大量の貧溶媒に徐々に投入しスラリーとし、これを濾過して、乾燥させれば前述の問題は回避できる。すなわち、フレーク粒子は分散溶媒中で分散され、お互いが接触していない状態となる。同時に貧溶媒が良溶媒を抽出してしまい、吸着ポリマーは固体としてフレーク粒子表面に析出するため、粒子同士が再接触しても互着しなくなる。この場合の貧溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、メルベユ等のアルカンが好ましい。ただし、本方法は奨励はされるものの、前述したように本発明を完成させる上で必須の工程ではなく、そのため粉体化法は限定されない。
- [0087] B. 共重合と表面被覆を同時に行う方法
- 本発明では、共重合と表面被覆を同時に行う、従来の樹脂被覆法を採用することによりフレーク粒子の表面を被覆する方法(いわゆる樹脂コート法)を採用することも可能である。
- [0088] たとえば、フレーク粒子を有機溶剤中に分散させてスラリーを得る工程と、得られたスラリー中に本発明に用いる原料モノマーを添加して反応溶液を得る工程と、得られた反応溶液を不活性ガス雰囲気中で加熱しながら重合開始剤を添加することにより原料モノマーを重合させてフレーク粒子の表面に共重合体を析出させる工程とからなるフレーク粒子の被覆方法が挙げられる。
- [0089] 上記のフレーク粒子の被覆方法において、フレーク粒子を分散させる溶剤は、特に限定するものではないが、本発明に用いる原料モノマーを溶解する溶媒が好ましい。たとえば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルイソブチ

ルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、ブタノール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0090] これらの溶剤の使用量は、フレーク粒子100質量部に対し、300質量部以上であることが好ましく、特に400質量部以上であることがより好ましい。また、この使用量は1200質量部以下であることが好ましく、特に800質量部以下であることがより好ましい。この使用量が300質量部未満では、反応液の粘度が高くなりすぎ、反応成分が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、この使用量が1200質量部を超えると、モノマー濃度が減少し、反応時間を長くしても未反応モノマーを多量に残存させてしまう傾向がある。

[0091] また、上記のフレーク粒子の被覆方法において用いられる重合開始剤は、特に限定されず、一般にラジカル発生剤として知られているものを用いることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、などのパーオキサイド類、およびAIBNのようなアゾ化合物などが挙げられる。

[0092] ここで、重合開始剤の配合量は、仕込みの単量体100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.5質量部以上であることがより好ましい。また、この配合量は、10質量部以下であることが好ましく、特に8質量部以下であることがより好ましい。この配合量が0.1質量部未満の場合には、重合反応が進まず予定する量の被膜が形成されないという問題が生じることがあり、この配合量が10質量部を超えると、重合が急激に進み、生成重合体のフレーク粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。

[0093] そして、上記のフレーク粒子の被覆方法において、重合反応の温度は使用する開始剤の種類によって規定される。開始剤の半減期は温度によって一義的に決まり、開始剤の半減期が5分以上になるような温度が好ましく、特に15分以上になる温度がより好ましい。

[0094] また、この温度は開始剤の半減期が20時間以下になるような温度が好ましく、特に

10時間以下になるような温度がより好ましい。たとえばAIBNを開始剤として用いる場合、半減期は60、70、80、90℃でそれぞれ22、5、1.2、0.3時間であり、70ー90℃がより好ましい温度範囲となる。この反応温度が好ましい温度範囲未満の場合には、重合反応がなかなか進まないという問題が生じる場合があり、この反応温度が好ましい温度範囲を超えると、重合反応が急激に進み、生成重合体のフレーク粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。

[0095] <塗料>

本発明の塗料は、本発明のフレーク顔料と、バインダと、を含有する。

[0096] ここで、本発明の塗料は、粉体塗料に限定されるものではなく、溶剤を含む一般的な溶剤型塗料であつてもよく、水を含む水性塗料であつてもよい。

[0097] また、本発明の塗料において用いるバインダは、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料に用いられるバインダを、好適に使用可能である。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、自然乾燥により硬化するラッカー、2液型ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられ、透明な樹脂であれば、さらに好ましい。ここで、これらのバインダは、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0098] また、本発明の塗料が溶剤を含有する場合には、溶剤の組成は特に限定されず、一般的にメタリック顔料を含む塗料に用いられる溶剤を使用可能である。具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、などの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素との混合溶剤、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、などのハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、などのアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、などのエステル類からなる溶剤、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、などのエーテル類からなる溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、二種以上混合して用いるのが好ましく、溶剤の組成は、塗料用バインダに対する溶解性、塗膜

形成特性、塗装作業性、などを考慮して決定される。

- [0099] また、本発明の塗料は、本発明の共重合体で被覆されたフレーク顔料以外に着色顔料などを含まなくても優れた輝度感を示す塗膜を得ることができるが、他の着色顔料を共に含有してもよい。その場合は、本発明のフレーク顔料単独では得られない、多様な色調を付与することができる。
- [0100] また、本発明の塗料において、本発明の表面処理剤で被覆されたフレーク顔料以外に使用可能な着色顔料は、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料に用いられる着色顔料を使用可能である。具体例としては、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、亜鉛華、コバルトブルー、群青、黄鉛、カーボンブラック、パールマイカ、などが挙げられる。
- [0101] また、本発明の塗料には、必要に応じて塗膜の多様な色彩および優れた輝度感を損なわない程度において、分散剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤、カップリング剤、可塑剤、抗酸化剤、艶出し剤、合成保存剤、潤滑剤、フィラー、などの各種添加剤を加えることができる。
- [0102] 本発明の表面処理剤で被覆されたフレーク顔料を含む粉体塗料には、熱硬化性樹脂粉体が含まれる。熱硬化性樹脂粉体は、特に制限されず、加熱により溶融し、その後速やかに硬化する樹脂を含む樹脂組成物の粉体であり、かつ本発明の表面処理剤に影響を及ぼさない熱硬化性樹脂粉体を用いることができる。
- [0103] すなわち、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体としては、粉体塗装用の公知の熱硬化性樹脂粉体を特に好適に用いることができる。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などを含む樹脂組成物の粉体が挙げられる。また、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて硬化剤、分散剤などを添加してもよい。
- [0104] ここで、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る硬化剤としては、特に限定されず、公知の硬化剤を使用することができる。具体例としては、アミン、ポリアミド、ジ

シアンジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドラジド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、プリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、イソシアネート化合物などが挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。さらに、これらの硬化剤は、必要に応じて硬化促進剤と併用することもできる。

[0105] そして、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る分散剤としては、特に限定されず、公知の分散剤を使用することができる。具体例としては、リン酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの界面活性剤が挙げられる。また、これらの分散剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0106] さらに、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて、上記以外にも、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクなどの各種充填材、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの各種流動性調整剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、縮合多環類顔料などの各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコーンなどの各種流展剤、ベンゾインなどの各種発泡防止剤、さらには、ワックス類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉などをはじめとする各種添加剤および各種機能性材料が添加されていてもよい。

[0107] ここで、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体の平均粒径は、特に限定するものではないが、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $15\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この平均粒計は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $60\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満の場合には、粉体塗装を行う際に均一な粉塵化が困難になり、樹脂の塊が塗板に付着し平滑性が失われる場合がある。また、この平均粒径が $100\mu\text{m}$ を超える場合は、粉体塗装塗膜の表面の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

[0108] また、本発明の粉体塗料においては、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体100質量部に対して、本発明のメタリック顔料の含有量は1質量部以上であることが好ましく、特に2質量部以上であることがより好ましい。また、この含有量は40質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることがより好ましい。この含有量が1質

量部未満の場合には、十分なメタリック感および輝度感が得られないおそれがあり、基材を隠蔽するために塗膜厚を大きくしなければならない傾向がある。また、この含有量が40質量部を超える場合は、コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる傾向がある。

- [0109] 本発明の表面処理剤で処理したフレーク顔料を粉体塗料用として評価するにあたっては、粉体塗装用熱硬化樹脂粉体と単にドライブレンドして粉体塗装し、塗装塗板を得ることもできるが、ボンデッド操作を行いボンデッドアルミとして粉体塗装することもできる。ボンデッドアルミの製造は例えば本発明者らにより提案された方法(たとえば、国際公開第02/094950A1号パンフレット参照)が奨励されるが、これに限定されるものではない。
- [0110] すなわち、あらかじめ均一に混合した樹脂粉末とフレーク顔料に、溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤を添加し混練する。溶媒が蒸発し全体が粉体化するまで混練を継続し、完全に溶媒を除去した後、気流式分級機(スクリーン)により分級してメタリック塗装用粉体塗料を得る。結合剤を使用することにより、フレーク顔料と樹脂粉末の結合力を高め、混練と溶媒の留去を同時に行うことにより樹脂粉末同士のブロッキングを抑制することができる。フレーク顔料と樹脂粉末の均一混合工程とそれに続く粘着性を備えた結合剤の混練・乾燥工程を真空ニーダーミキサーなどの同一装置内で連続的に行うことも可能であるが、生産性向上のために均一混合工程と結合剤の混練・乾燥工程を分離して行うこともできる。その場合には混合機として常圧ニーダーミキサー、2軸スクルー型混練機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダーなどが使用でき、混練・乾燥機としては振動乾燥機、連続式流動乾燥機などが使用できる。
- [0111] あらかじめ溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤にフレーク顔料を分散させたものを、樹脂粉末に添加し、混合攪拌しながら、溶媒を蒸発させてもよい。
- [0112] 粘着性を備えた結合剤を溶解する溶媒は特に限定されるものではないが、樹脂粉末を溶解、膨潤させないことが必要であり、低沸点であることが望ましい。一般に粉体塗装用の熱硬化性樹脂粉体は50℃～80℃で溶解するので、熱硬化性樹脂粉体の熔融温度未満で留去できる低沸点溶媒が好ましい。さらに、特に好ましくは、真空中

40〜50℃にて完全除去できることが望まれる。この要望に合致する溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのアルカン類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、四塩化炭素などの有機ハロゲン化物類などのほか、水なども挙げられる。

- [0113] 樹脂粉末と混合されるフレーク顔料は、樹脂粉末100質量部あたり通常1〜40質量部程度、特に2〜20質量部となるように配合すればよい。フレーク顔料が1質量部未満では十分なメタリック感および光輝感が得られないおそれがある。また、基材を隠蔽するために塗装厚を大きくする必要がある。40質量部を超える場合には、製造コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる。
- [0114] 添加する粘着性を備えた結合剤の量は得られる粉体塗料に対し1〜5質量%である。1質量%未満であれば結合が不十分で遊離のフレーク顔料が多く残存し、5質量%を超えるとブロッキングが著しい。
- [0115] 結合剤を溶解する溶媒の量は特に限定されるものではないが混合湿粉（樹脂粉末＋フレーク顔料＋粘着性を備えた結合剤＋溶媒）の2〜50質量%が好ましい。2質量%未満では結合剤溶液を樹脂粉末およびフレーク顔料全体と均一に混合することが困難である。50質量%を超えると流動性を帯びたスラリーとなり、乾燥が困難となる。
- [0116] 本発明の粉体塗料を塗装する方法としては、あらかじめ塗装表面をブラスト処理後、化成処理などの公知の処理を施した上で粉体塗料を付着させ、その後加熱硬化させることが好ましい。
- [0117] 被塗装材（基材）としては特に制限されないが、焼付けにより変形、変質などが発生しないものが好ましい。たとえば、公知の鉄、銅、アルミニウム、チタンなどの金属および各種合金などが好ましいものとして挙げられる。具体的な形態としては、たとえば車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、建築材料、電気製品などに利用される
- 本発明の粉体塗料を基材表面に付着させる方法としては、流動浸漬法、静電粉体塗装法が適用できるが、静電粉体塗装法が塗着効率に優れ、より好ましい。静電粉体塗装の方法には、コロナ放電方式、摩擦帯電方式などの公知の方法を用いることができる。

[0118] 加熱温度は用いる熱硬化性樹脂粉末の種類に応じて適宜設定できるが、通常は120℃以上、好ましくは150～230℃とすればよい。加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択することができるが、一般的には1分間以上、好ましくは5～30分間とすればよい。加熱により形成された塗膜は、限定的ではないが、通常20～100 μm程度である。

[0119] 本発明においては、塗膜の輝度感を評価パラメータ  $\beta / \alpha$  を用いて評価している。フレック顔料としてアルミニウムフレックを使用し、着色顔料などを含まないシルバーメタリック調塗膜の場合には、 $\beta / \alpha \geq 110$  が望ましい。この評価パラメータ、すなわち  $\beta / \alpha$  は次の式(1)から導かれるものである。

$$\text{式(1): } L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

ここで、Lは分光光度計(商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製)を用いて観測角  $\theta$  で測色した明度指数( $L * a * b$  測色系(CIEが1976年に定めた均等色空間にもとづく表色系))、 $\theta$  は観測角、 $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  は定数である。

[0120] 式(1)の第1項目は、観測角  $\theta$  に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、第2項目は、観測角  $\theta$  に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度は指向性散乱の正反射位置( $\theta = 0$ )でのL値、すなわち  $\beta / \alpha$  に良く相関するため、 $\beta / \alpha$  を輝度感の評価パラメータとして使用している。

[0121]  $\beta / \alpha$  の算出に関しては、まず  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  を決定する必要がある。本発明では、まず観測角  $\theta$  が15度、25度、45度、75度、および110度における実測L値を測定し、それら  $\theta$  およびL値の関係が式(1)に従うものと仮定して、最小二乗法で  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  を決定する。

[0122] [実施例]

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0123] <実施例1>

1リットルのセパラブルフラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート(共栄社化学株式会社製、ライトアクリレートFA-108)65.6g、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート(共栄社化学株式会社製、ライトエステルP-1M)18.6g、ス



チレン65.8g、シクロヘキサノン350gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。重合開始剤としてAIBN1.5gを添加し、攪拌溶解させた後、系内を窒素で十分に置換した。攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

- [0124] この溶液にエタノール240gを加えて希釈し、滴下ロートに移し、強攪拌しているエタノール中に滴下することによりポリマーの再沈殿精製を行った。この時の溶媒使用量は、希釈液100mlに対しエタノール2.5リットルであった。析出したポリマーは粘着性のガム状物質で、攪拌翼や容器内壁に付着した。上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。
- [0125] 回収したガム状ポリマーは、アセトン250gに再溶解させ、ヘキサン500gで希釈した。この希釈液を滴下ロートに移し、強攪拌しているヘキサン中に滴下することによりポリマーの再沈殿精製を行った。この時の溶媒使用量は、希釈液170gに対しヘキサン2.5リットルであった。析出したポリマーは攪拌翼や容器内壁に付着するので、上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。室温真空下で1晩乾燥し、共重合体81.9gを得た(収率55%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーAと表記する。
- [0126] GPCによりポリマーAの分子量を測定した結果、ポリスチレン換算で、数平均分子量5600であった。ICPにより燐量を、イオンクロマト法によりフッ素量を定量分析し、ポリマー中のパーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニットとリン酸基を有する重合性モノマーユニットの組成を決定した。
- [0127] ポリマーAの組成は、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット11mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット9mol%であった。
- [0128] <実施例2>
- 100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート4.0g、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート1.1g、スチレン2.4g、シクロヘキサノン22.5gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.08gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。
- [0129] 得られたポリマー溶液はヘキサン2リットルより再沈殿させ、析出した粘着性のガム

状物質をエタノールでよく洗浄し、未反応2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートを抽出した。室温真空下で1晩乾燥し、共重合体4.4gを得た(収率58%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーBと表記する。

[0130] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーBの分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量2200であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット16 mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット13 mol%であった。

[0131] <実施例3>

100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート2.0g、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート0.6g、スチレン4.9g、シクロヘキサノン22.5gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.08gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

[0132] 得られたポリマー溶液はエタノール1.2リットルより再沈殿させ、析出したポリマーを濾過にて回収し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体2.3gを得た(収率30%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーCと表記する。

[0133] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーCの分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量12000であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット3mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット4mol%であった。

[0134] <実施例4>

100mlの三角フラスコにトリフロロエチルメタクリレート(共栄社化学株式会社製、ライトエステルM-3F)1.8g、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート1.1g、スチレン3.8g、シクロヘキサノン23.4gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.07gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

[0135] 得られたポリマー溶液はエタノール3リットルより再沈殿させると、析出したポリマーがすべて攪拌軸に絡みついた。これを回収し、アセトン10gで溶解させ、再度ヘキサノン2リットルから再沈殿させた。析出したポリマーはそのほぼ全量が攪拌軸に絡みつ

いたので、これを回収し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体2.5gを得た(収率37%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーDと表記する。

[0136] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーDの分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量25000であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット16mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット9mol%であった。

[0137] <実施例5>

100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート3.5g、2-メタクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート0.5g、メチルメタクリレート(MMA)3.6g、シクロヘキサノン22.5gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.08gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させると、少し白濁した粘稠なポリマー溶液が得られた。

[0138] この溶液にアセトン12gを添加し、希釈した。希釈液をエタノール3リットルより再沈殿させると、析出したポリマーのほぼ全量が攪拌軸に絡みついた。これを回収し、エタノール、次いでヘキサンで洗浄し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体6.2gを得た(収率82%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーEと表記する。

[0139] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーEの分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量200000であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット9mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット4mol%であった。

[0140] <比較例1>

100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート4.1g、スチレン4.9g、シクロヘキサノン21.0gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.09gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液はエタノール1リットルより再沈殿させ、析出したポリマーを濾過にて回収し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体5.6gを得た(収率62%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーFと表記する。

[0141] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーFの

分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量3300であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニットは10mol%であった。

[0142] <比較例2>

100mlの三角フラスコに2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート1.0g、スチレン4.4g、シクロヘキサノン24.6gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.05gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

[0143] 得られたポリマー溶液はヘキサン400mlより再沈殿させた。回収したガム状ポリマーは、アセトン10gに再溶解させ、エタノール1リットルで再沈殿させた。析出したポリマーは攪拌翼や容器内壁に付着するので、上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。室温真空下で1晩乾燥し、共重合体1.6gを得た(収率30%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーGと表記する。

[0144] 実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーGの分子量は、ポリスチレン換算で、数平均分子量6800であり、リン酸基を有する重合性モノマーユニット8mol%であった。

[0145] 以上の結果を表1にまとめた。

[0146] [表1]

	ポリマー呼称	分子量	ポリマー組成(mol%)				
			FA-108	P-IM	スチレン	M-3F	MMA
実施例1	A	5,600	11	9	80	-	-
実施例2	B	2,200	16	13	71	-	-
実施例3	C	12,000	3	4	93	-	-
実施例4	D	25,000	-	9	75	16	-
実施例5	E	200,000	9	4	-	-	87
比較例1	F	3,300	10	0	90	-	-
比較例2	G	6,800	0	8	92	-	-

[0147] <実施例6>

ポリマーA0.05gをアセトン39gに溶解させ、樹脂コートアルミニウム粒子(PCF7670A、東洋アルミニウム株式会社製)25gに添加し、室温で10min混練した。アセトンが蒸発しないように蓋をして、そのまま3hr室温で放置した。ヘキサン500mlを激しく攪拌し、その中に前記ペーストを少しづつ投入し、分散させた。スラリーを濾過し、風燥させた後、目開き100 $\mu$ mのスクリーンにかけ、ポリマー被覆した樹脂コートアルミニウム顔料を得た。

[0148] このポリマー被覆樹脂コートアルミニウム顔料をポリエステル系熱硬化性樹脂粉体(商品名Teodur PE 785-900、久保孝ペイント株式会社製)とブレンドして粉体メタリック塗料を調製した。ブレンド比は、熱硬化性樹脂 100gに対してポリマー被覆樹脂コートアルミニウム顔料8gとした。なお、このブレンド比は塗装塗板がアルミニウ

ム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑である条件を満たすようにしたものである。

- [0149] 粉体塗装はコロナ放電式静電粉体塗装機(MXR-100VT-mini 松尾産業株式会社製)を用いて行い(印加電圧80kV)、190℃で20min焼き付けることにより塗板を作成した。
- [0150] 塗膜の色調は、X-Rite MA68(X-Rite社製)で測色したL値から算出されるパラメータ $\beta/\alpha$ で評価した。なお $\beta/\alpha$ は塗板の輝度感や艶に対応したパラメータである。その結果、前記塗板の $\beta/\alpha$ は189であった。
- [0151] 上記でできあがった塗板の上にさらにTeodur PE 785-900を粉体塗装し、190℃で20min焼き付けて試験塗板とした。
- [0152] この試験塗板をJIS K54008. 5. 2 (1996)に記載された基盤目テープ法(すきま間隔 2mm ます目の数 25)に準じて評価した。JISの評価点10-8点を○、6-4点を△、2-0点を×の○×△で評価した。本実施例における2次密着評価結果は○であった。
- [0153] <実施例7-10>
- ポリマーAの添加量を変えた以外は、前記実施例6と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。
- [0154] <比較例3>
- 樹脂コートアルミニウム粒子(PCF7670)にポリマー被覆を施さず、そのまま実施例6と同様に粉体塗装し、色調および2次密着を評価した。
- [0155] <実施例11および12>
- ポリマーBおよびCを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。
- [0156] <比較例4, 5>

ポリマーFおよびGを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

[0157] <実施例13, 14>

ポリマーDおよびEを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

[0158] <実施例15>

アルミニウムペースト(東洋アルミニウム株式会社製 7670NS)をミネラルスピリットで十分に洗浄し、濾過したペースト(不揮発成分 64%)に、ポリマーA0.5 gをアセトン48gに溶解させた溶液を添加し、十分に混練した。アセトンが蒸発しないように蓋をして、そのまま3hr室温で放置した。ヘキサン1リットルを激しく攪拌し、その中に前記ペーストを少しづつ投入し、分散させた。スラリーを濾過し、風燥させた後、目開き100  $\mu$ mのスクリーンにかけ、本発明の表面処理剤で被覆したアルミニウム顔料を得た。

[0159] 粉体塗装による評価は実施例6と同様に行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

[0160] なお、実施例6～14で使用しているPCF 7670と実施例15で使用了7670NSの違いは、前者が樹脂コートアルミニウム粒子なのに対し、後者は無処理のアルミニウム粒子であることである。

[0161] <実施例16>

実施例8で得た本発明表面処理剤で処理した樹脂コートアルミニウム顔料 6.0gとTeodur PE 785-900とをブレンドした。結合剤としてヤスハラケミカル株式会社製 YSポリスター TH-130 1.5gをヘプタン24.7gに溶解させ前記のドライブレ

ンドに添加した。混練しながら自然乾燥させ、流動性のある粉体になったところで、1リットルのナスフラスコに入れ、エバポレーターにて真空乾燥させて完全にヘプタンを除去し、ボンデッドアルミを得た。

[0162] 粉体塗装による評価は実施例6と同様に行った。

[0163] <実施例17>

実施例15で得た本発明表面処理剤で処理したアルミニウム顔料を用いること以外は、実施例16と同様の操作を行った。

[0164] <比較例6>

アルミニウムペースト7670NSをメルベユで十分に洗浄し、濾過したペースト(不揮発成分 53%) 169. 1gをメルベユ524. 0gに分散させた。そこにFA-108を16. 2gとトリメチロールプロパントリアクリレート(商品名TMP-3A、大阪有機化学(株)製) 1. 8gを添加した。攪拌しながら十分に窒素置換した後、80℃に加温した。AIBN 0. 6gを添加し、攪拌を継続しつつ80℃で18時間反応させた。得られた分散液は濾過、メルベユで洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、目開き100  $\mu$ mのスクリーンにかけた。

[0165] 得られた粉体メタリック顔料の一部を酸に溶解させ、表面に被覆した樹脂の量を測定したところ、原料アルミ100gに対し14gの樹脂が被覆されていることがわかった。この樹脂コートされた粉体メタリック顔料をフッ素樹脂コート品と呼称する。このフッ素樹脂コート品を用いて実施例6と同様の粉体塗装を行い評価を行った。ブレンド比は、熱硬化性樹脂 100gに対して粉体アルミニウム顔料6gとした。なお、このブレンド比は塗装塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑である条件を満たすようにしたものである。

[0166] 上記の実施例6〜17および比較例3〜6のフレーク顔料、塗料の作成条件およびその塗膜評価結果をまとめて表2に示す。表2中の処理剤添加量は、樹脂コートアルミニウム顔料に対するポリマーAの添加量を百分率で表記したものである。

[0167] [表2]



	使用アルミニウムスラーク種	使用ポリマー種	処理剤添加量(%)	塗料形態	ブレード比(PHR)	$\beta/\alpha$	二次密着
実施例6	PCF7670	A	0.2	ドライブレンド	8.0	189	○
実施例7	PCF7670	A	0.5	ドライブレンド	5.5	202	○
実施例8	PCF7670	A	1.0	ドライブレンド	3.5	215	○
実施例9	PCF7670	A	2.0	ドライブレンド	3.0	218	○
実施例10	PCF7670	A	5.0	ドライブレンド	3.0	181	○
実施例11	PCF7670	B	1.0	ドライブレンド	4.5	197	○
実施例12	PCF7670	C	1.0	ドライブレンド	4.0	210	○
実施例13	PCF7670	D	1.0	ドライブレンド	7.0	178	○
実施例14	PCF7670	E	1.0	ドライブレンド	6.0	219	○
実施例15	7670NS	A	1.0	ドライブレンド	6.0	262	○
実施例16	PCF7670	A	1.0	ボンデッド	6.0	189	○
実施例17	7670NS	A	1.0	ボンデッド	6.0	201	○
比較例3	PCF7670	-	-	ドライブレンド	13.0	140	○
比較例4	PCF7670	F	1.0	ドライブレンド	11.0	155	○
比較例5	PCF7670	G	1.0	ドライブレンド	6.5	151	○
比較例6	7670NS	フッ素樹脂コート	14(フッ素樹脂脂量)	ドライブレンド	6.0	259	×

[0168] 上記の実施例6～10と比較例3の結果から、本発明で示された共重合体の効果は明らかであり、アルミニウム粒子はこの共重合体で被覆されたことにより、非常に優れた輝度感の粉体塗装塗膜を形成することができるようになることが分かる。さらにフッ化アルキル基を利用した場合に起こる2次密着不良も克服している。

[0169] また、実施例11および12、比較例5および6の結果から明らかなように、本発明を完成させるためにはフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を

有する重合性モノマーが必須成分であることがわかる。比較例3においては、スラリーを濾過した濾液が白濁していたことから、表面処理剤がアルミニウム粒子に吸着していないことがわかった。すなわちリン酸基を有するモノマーユニットは吸着サイトとして作用していると考えられる。また、フッ化アルキル基を有する重合性モノマーユニットは、その強力な撥水性からアルミ顔料をリーフイングさせ、塗膜の高輝度感を発現させている。

[0170] 実施例13および14の結果から明らかなように、本発明を完成させるためのフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーは、フッ化アルキル基の鎖長に依存しない。またフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマー以外の1種以上重合性モノマーは、特定のモノマーに限定されない。

[0171] 実施例15、16および17の結果から明らかなように、本発明の共重合体は被処理物の表面状態に依存しない。また、粉体塗料という範疇では、ドライブレンドやボンデッドといった形態の違いに関わらず、その効果は発現する。またフッ素樹脂コート品では高い輝度感を得られるものの二次密着性において大きく劣る。

[0172] この発明を詳細に説明し示してきたが、これは例示のためのみであって、限定とはならず、発明の精神と範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定されることが明らかに理解されるであろう。

#### 産業上の利用可能性

[0173] 上記の結果より、本発明のフレーク顔料は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料である。

[0174] また、本発明の塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える塗料である。

[0175] さらに、本発明の粉体塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える粉体塗料である。

[0176] そして、本発明の表面処理剤は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を作成するためのフレーク粒子の表面処理剤である。

## 請求の範囲

- [1] フレーク粒子からなる基体粒子と、前記基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、前記単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料。
- [2] 前記共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、さらに前記結合ユニット以外の一種以上の重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体である、請求項1に記載のフレーク顔料。
- [3] フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットおよびリン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニット以外の一種以上の重合性モノマー由来の結合ユニットが、スチレンもしくはメチルメタクリレートである、請求項2に記載のフレーク顔料。
- [4] 前記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーがパーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、前記リン酸基を有する重合性モノマーが2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートもしくは、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートである、請求項1に記載のフレーク顔料。
- [5] 前記共重合体は、前記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1〜40mol%の範囲であり、前記リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1〜30mol%の範囲であり、数平均分子量が1000〜500000の範囲である、請求項1に記載のフレーク顔料。
- [6] 前記共重合体は、溶媒に可溶な共重合体である、請求項1に記載のフレーク顔料。
- [7] 前記フレーク粒子がアルミニウムまたはアルミニウム合金を含有する材質からなるフレーク粒子である、請求項1に記載のフレーク顔料。
- [8] 請求項1に記載のフレーク顔料と、バインダと、を含有する塗料。
- [9] 請求項1に記載のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料。

- [10] 粘着性を備えた結合剤を介して請求項1に記載のフレーク状顔料を表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を含む粉体塗料。
- [11] フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含む樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009952

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09C3/10, 1/62, 1/64, C09D5/03, 5/29, 201/00, C08F220/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09C3/10, 1/62, 1/64, C09D5/03, 5/29, 201/00, C08F220/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-226733 A (Asahikasei Metaruzu Kabushiki Kaisha), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2001-29877 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2000-44835 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 August, 2004 (20.08.04)

Date of mailing of the international search report  
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009952

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/38506 A (Asahikasei Metaruzu Kabushiki Kaisha), 05 December, 1996 (05.12.96), Claims & CN 1185798 A & KR 99007854 A & TW 425419 B	1-11
A	JP 9-296134 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims (Family: none)	1-11
P,A	JP 2003-213157 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>C09C3/10, 1/62, 1/64,  
C09D5/03, 5/29, 201/00, C08F220/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>C09C3/10, 1/62, 1/64,  
C09D5/03, 5/29, 201/00, C08F220/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-226733 A (旭化成メタルズ株式会社) 2002.08.14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-29877 A (関西ペイント株式会社) 2001.02.06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-44835 A (旭化成工業株式会社) 2000.02.15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/38506 A (旭化成メタルズ株式会社) 1996. 12. 05 特許請求の範囲 & CN 1185798 A & KR 99007854 A & TW 425419 B	1-11
A	JP 9-296134 A (信越化学工業株式会社) 1997. 11. 18 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
PA	JP 2003-213157 A (東洋アルミニウム株式会社) 2003. 07. 30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11